

PRODUCTION OF ALPHA-OLEFIN OLIGOMER**Publication number:** JP8239330**Publication date:** 1996-09-17**Inventor:** ARAKI YOSHITAKE; NAKAMURA HIROFUMI; IWADE SHINJI; NANBA YOSHIKI; OKANO TAKESHI**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP**Classification:**

- international: *B01J31/14; C07B61/00; C07C2/30; C07C11/02; C08F4/60; C08F4/69; C08F10/00; C07B61/00; B01J31/12; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C08F4/00; C08F10/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C11/02; B01J31/14; C07C2/30; C08F4/69; C08F10/00*

- European:

Application number: JP19950068600 19950302**Priority number(s):** JP19950068600 19950302[Report a data error here](#)**Abstract of JP8239330**

PURPOSE: To obtain an α-olefin oligomer in high yield and selectivity by realizing selective trimerization of the α-olefin using a specific chromium catalyst in the presence of a specific amount of water. **CONSTITUTION:** Using, as a chromium catalyst, a catalyst system comprising (a) a chromium compound such as chromium (III) 2-ethylhexanoate; (b) at least one selected from amines, amides and imides such as 2,5-dimethylpyrrol and (c) an alkylaluminum such as triethylaluminum, an α-olefin such as ethylene is reacted in the presence of water at 0-250 deg.C under normal pressure to 250kg/cm² for 1 minute to 20 hours. The amount of the water is 0.01-1.5 mole based on the compound (c). The molar ratio of the catalyst components is a:b:c=1:(0.1-10):(1-100). In a preferred embodiment, α-olefin is reacted with a chromium catalyst in such a state that the component (a) does not contact with the composition (c).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-239330

(43)公開日 平成8年(1996)9月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 11/02	9546-4H	C 0 7 C 11/02		
B 0 1 J 31/14		B 0 1 J 31/14	X	
C 0 7 C 2/30		C 0 7 C 2/30		
C 0 8 F 4/69	M F G	C 0 8 F 4/69	M F G	
10/00		10/00		

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-68600

(22)出願日 平成7年(1995)3月2日

(71)出願人 00000598

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 荒木 良剛

岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島開発研究所内

(72)発明者 中村 宏文

岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島開発研究所内

(72)発明者 岩出 慎二

岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島開発研究所内

(74)代理人 弁理士 岡田 敦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 α -オレフィン低重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】特定のクロム系触媒を使用した α -オレフィン低重合体の製造方法であって、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とした α -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択性で製造することが出来る工業的有利な α -オレフィン低重合体の製造方法を提供する。

【構成】クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物(b)及びアルキルアルミニウム化合物(c)の組み合わせからなる触媒系を使用し、反応系内にアルキルアルミニウム化合物(c)に対して0.01~1.5モル比の水分を存在させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒を使用した α -オレフイン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物(b)及びアルキルアルミニウム化合物(c)の組み合わせから成る触媒系を使用し、反応系内にアルキルアルミニウム化合物(c)に対して0.001~1.5モル比の水分を存在させることを特徴とする α -オレフイン低重合体の製造方法。

【請求項2】 クロム系触媒が、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)の組み合わせから成る請求項1に記載の α -オレフイン低重合体の製造方法。

【請求項3】 触媒成分のモル比(a):(b):(c)が、1:0.1~10:1~100である請求項1に記載の α -オレフイン低重合体の製造方法。

【請求項4】 触媒成分のモル比(a):(b):(c):(d)が、1:0.1~10:1~100:0.1~20である請求項2に記載の α -オレフイン低重合体の製造方法。

【請求項5】 クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とが予め接触しない態様で α -オレフインとクロム系触媒とを接触させて α -オレフインの低重合を行う請求項1~4の何れかに記載の α -オレフイン低重合体の製造方法。

【請求項6】 反応系に供給される成分を予め乾燥剤で処理することにより反応系に存在する水の量を制御する請求項1~5の何れかに記載の α -オレフイン低重合体の製造方法。

【請求項7】 反応系に供給される溶媒を予めアルキルアルミニウム乾燥剤で処理することにより反応系に存在する水の量を制御する請求項1~6の何れかに記載の α -オレフイン低重合体の製造方法。

【請求項8】 反応系に供給される溶媒を予めアルキルアルミニウム乾燥剤で処理した後に副生するアルミノキサンを除去する請求項7に記載の α -オレフイン低重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、 α -オレフイン低重合体の製造方法に関するものであり、詳しくは、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とした α -オレフイン低重合体を高収率かつ高選択性で製造することが出来る工業的有利な α -オレフイン低重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、エチレン等の α -オレフインの低重合法として、特定のクロム化合物と特定の有機

アルミニウム化合物の組み合せから成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特公昭43-18707号公報には、クロムを含むVIA族の遷移金属化合物とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドから成る触媒系により、エチレンから1-ヘキセンを得る方法が記載されている。

【0003】 また、特開平3-128904号公報には、クロム-ビロリル結合を有するクロム含有化合物と金属アルキル又はルテニウムを予め反応させて得られた触媒を使用して α -オレフインを三量化する方法が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記の様なクロム系触媒を使用した低重合反応の場合、反応溶媒などから反応系に導入される水分によって触媒活性が低下する等の懸念があるため、反応系に水分を同伴しやすい反応溶媒については、蒸留などの手段で予め除去する必要があるとされている。一方、工業的規模の製造において、プロセスの合理化は、建設費やユーティリティー等の観点から重要である。従って、やみくもに反応溶媒などを精製することは、不必要的精製コストを招き工業的に極めて不利である。

【0005】 本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、特定のクロム系触媒を使用した α -オレフイン低重合体の製造方法であって、特に、エチレンから1-ヘキセンを中心とした α -オレフイン低重合体を高収率かつ高選択性で製造することが出来る工業的有利な α -オレフイン低重合体の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、少なくとも、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物(b)及びアルキルアルミニウム化合物(c)の組み合わせから成る触媒系の水分の影響について既往検討を重ねた結果、一定量の水分は、何ら問題なく反応系に存在させることが出来るとの見知を得た。

【0007】 本発明は、上記の如見に基づき達成されたものであり、その要旨は、クロム系触媒を使用した α -オレフイン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物(b)及びアルキルアルミニウム化合物(c)の組み合わせから成る触媒系を使用し、反応系内にアルキルアルミニウム化合物(c)に対して0.001~1.5モル比の水分を存在させることを特徴とする α -オレフイン低重合体の製造方法を有する。

【0008】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれ

る1種以上の化合物（b）及びアルキルアルミニウム化合物（c）の組み合わせから成る触媒系を使用する。そして、好ましい態様として、クロム化合物（a）、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物（b）、アルキルアルミニウム化合物（c）及びハロゲン含有化合物（d）の組み合わせから成る触媒系を使用する。

【0009】本発明で使用するクロム化合物は、一般式 $\text{Cr}_n \text{X}_m$ で表される。但し、一般式中、Xは、任意の有機基または無機の基もしくは陰性原子、nは1～6の整数を表し、そして、nが2以上の場合は、Xは同一または相互に異なっていてもよい。クロムの価数は0～6価であり、上記の式中のnとしては2以上が好ましい。

【0010】有機基としては、炭素数が通常1～30の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、 β -ジケトナート基、 β -ケトカルボキシル基、 β -ケトエステル基およびアミド基などが示される。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アルカル基、シクロペタジエニル基などが挙げられる。無機の基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハログン等が挙げられる。

【0011】好ましいクロム化合物は、クロムのアルコキシ塩、カルボキシル塩、 β -ジケトナート塩、 β -ケトエステルのアニオンとの塩、または、クロム(IV)ハログン化物であり、具体的には、クロム(IV)tert-ブロキシド、クロム(II)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(II)(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート)、 $\text{Cr}(\text{PhCOCHCOOPh})_2$ （但し、ここでPhはフェニル基を示す。）、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(II)ナフテネート、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}_3)_2$ 、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。

【0012】また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、空素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。

【0013】窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ビリジン、ジメチルビリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピラミン、ヘキサメチルジシラザン、ビロリドン等が挙げられる。

【0014】酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグライム、トリグライム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0015】リン含有化合物としては、ヘキサメチルフォスフォルアミド、ヘキサメチルフォスフォラストリアミド、トリエチルフォスファイト、トリブチルフォスファインオキシド、トリエチルフォスファイン等が例示される。一方、硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルフォキシド、テトラメチレンスルファン、チオエフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0016】従って、クロム化合物と電子供与体から成る錯体例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{diolane}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{n-C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH})$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)$ 、 $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{PPPh}_3$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{[P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]$ 等が挙げられる。

【0017】クロム化合物としては、炭化水素溶媒に可溶な化合物が好ましく、クロムの β -ジケトナート塩、カルボン酸塩、 β -ケトエステルのアニオンとの塩、 β -ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルペニル錯体、各種のシクロペタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体などが挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、カルペニル錯体、シクロペタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体としては、具体的には、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})_5$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{=CC}_6\text{H}_5\text{OCH}_3)$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{=CC}_6\text{H}_5\text{OCH}_3)_2$ （ここでCpはシクロペタジエニル基を示す。）、 $(\text{Cp}^*)\text{CrCl}(\text{CH}_3)_2$ （ここでCp*はペンタメチルシクロペタジエニル基を示す。）、 $(\text{CH}_3)_2\text{CrC}_2\text{I}_7$ 等が例示される。

【0018】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に担持して使用することも出来るが、担体に担持させずに、他の触媒成分と組み合わせて使用するのが好ましい。すなわち、本発明において、クロム系触媒は、後述する特定の接触態様で使用されるが、斯かる態様によれ

ば、クロム化合物の担体への担持を行なうとも高い触媒活性が得られる。そして、クロム化合物を担体に担持させずに使用する場合は、複雑な操作を伴う担体への担持を省略でき、しかも、担体の使用による総触媒使用量（担体と触媒成分の合計量）の増大と言う問題をも回避することが出来る。

【0019】本発明で使用するアミンは、1級または2級のアミンである。1級アミンとしては、エチルアミン、イソブロピルアミン、シクロヘキシリアルミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチラルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソブロピルアミン、ジシクロヘキシリアルミン、ジベンジルアミン、ビス（トリメチルシリル）アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2-, 5-ジメチルピロール、3-, 4-ジメチルピロール、3-, 4-ジクロロピロール、2-, 3-, 4-, 5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。

【0020】本発明で使用するアミドとしては、1級または2級のアミンから誘導される金属アミドが挙げられ、例えば、上記の1級または2級のアミンとIA族、I IA族、II IB族およびV B族から選択される金属との反応により得られるアミドが挙げられる。斯かる金属アミドとしては、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムイソブロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス（トリメチルシリル）アミド、リチウムインドリド、ナトリウムピロライド、リチウムピロライド、カリウムピロライド、カリウムピロジド、アルミニウムジエチルピロライド、エチルアルミニウムジピロライド、アルミニウムトリピロライド等が挙げられる。

【0021】本発明においては、上記の2級のアミン、2級のアミンから誘導される金属アミド又はこれらの混合物が好適に使用される。特に、2級のアミンとしては、ピロール、2-, 5-ジメチルピロール、3-, 4-ジメチルピロール、3-, 4-ジクロロピロール、2-, 3-, 4-, 5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、2級のアミンから誘導される金属アミドとしては、アルミニウムピロライド、エチルアルミニウムジピロライド、アルミニウムトリピロライド、ナトリウムピロライド、リチウムピロライド、カリウムピロライドが好適である。そして、ピロール誘導体の中、ピロール環に炭化水素基を有する誘導体が特に好ましい。

【0022】本発明で使用する前記以外のアミド又はイミド化合物としては、下記一般式（1）～（3）で表される化合物などが挙げられる。

【0023】

【化1】



... (1)



... (2)



... (3)

10 【0024】一般式（1）中、M¹ は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IIIB族から選ばれる金属元素であり、R¹ は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてよいアリール基を表し、R² は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、または、アシル基 C (=O) R⁸ (R⁸ は R¹ と同じ定義であり、R¹ と異なっていてもよい) を表し、R¹ と R² は環を形成してもよい。

20 【0025】一般式（2）中、M² 及びM³ は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IIIB族から選ばれる金属元素であり、R⁴ 及びR⁵ は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基を表し、R⁶ と R⁷ は環を形成していてもよく、Aは不飽和結合を含んでいてもよいアルケン基を表す。

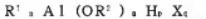
【0026】一般式（3）中、M⁴ は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IIIB族から選ばれる金属元素であり、R⁸ は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基を表し、R⁷ は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、または、SO₂ R⁸ (R⁸ は R⁴ と同じ定義であり、R⁴ と異なっていてもよい) を表し、R⁸ と R⁷ は環を形成してもよい。

30 【0027】一般式（1）又は一般式（2）で表されるアミド類としては、例えば、アセトアミド、N-メチルヘキサンアミド、スクシニアミド、マレアミド、N-メチルベンゼンアミド、イミダゾール-2-カルボキソアミド、ジ-2-テノイルアミン、β-ラクタム、δ-ラクタム、ε-カーボラクタム、および、これらと周期律表のIA、IIAまたはIIIB族の金属との塩が挙げられ。イミド類としては、例えば、1-, 2-シクロヘキサンジカルボキシミド、スクシンイミド、フルタミド、マレイミド、2-, 4-, 6-ビペリジントリオノン、ペルヒド

50 ロアゼン-2-, 10-オジオン、および、これらと周期

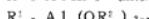
律表の IA、IIA または IIIB 族の金属との塩が挙げられる。

【0028】一般式 (3) で示されるスルホンアミド類およびスルホンイミド類としては、例えば、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメグランスルホンアミド、N-メチルトリフルオロメチルスルホンアミド、および、これらと周期律表の IA、IIA または IIIB 族の金属との塩が挙げられる。これらのアミド又はイミド化合物の中、一般式 (1) で表される化合物が好ましく、特に、*



【0031】一般式 (4) 中、 R^1 及び R^2 は、炭素数が通常 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 8 の炭化水素基であつて互いに同一であつても異なっていてもよく、 X はハログン原子を表し、 m は $0 \leq m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であつて、しかも、 $m + n + p + q = 3$ である数を表す。

【0032】上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式 (5) で示されるトリアルキル※



($m=0 < m < 3$ 、好ましくは $1, 5 \leq m < 3$)



($m=0 < m < 3$ 、好ましくは $1, 5 \leq m < 3$)

… (4)

*一般式 (1) 中の R^2 がアシリル基 $C(=O)R^3$ を表し、 R^1 と R^2 が環を形成しているイミド化合物が好ましい。

【0029】本発明において、アルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式 (4) で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

【0030】

【化2】

… (5)

… (6)

… (7)

… (8)

※アルミニウム化合物、一般式 (6) で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式 (7) で示されるアルコキシリアルミニウム化合物、一般式 (8) で水素化アルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中の R^1 、 X よび R^2 の意義は前記と同じである。

【0033】

【化3】

… (5)

… (6)

… (7)

… (8)

【0034】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド等が挙げられる。これらの中、ボリマーの副生が少ないと見う点でトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。アルキルアルミニウム化合物は、2種以上の混合物であってもよい。

【0035】本発明において、ハロゲン含有化合物としては、周期律表の IIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VB 族の群から選ばれる元素を含むハロゲン含有化合物が好適に使用される。そして、ハロゲンとしては、塩素または溴素が好ましい。

【0036】上記のハロゲン含有化合物の具体例としては、塩化スカンジウム、塩化イットリウム、塩化ランタン、四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム、三塩化ホウ素、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、塩化ガリウム、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ヘキサクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、ヘキサクロロシクロヘキサン、トリチルクロロド、四塩化シラン、トリメチルクロロシラン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ、トリピチルスズクロリド、三塩化リニン、三塩化アンモニウム、トリユルヘキサクロロアンモニート、五塩化アンモニン、三塩化ビス

マス、三臭化ホウ素、三臭化アルミニウム、四臭化炭素、プロモホルム、プロモベンゼン、ヨードメタン、四臭化ケイ素、ヘキサフルオロベンゼン、フッ化アルミニウム等が挙げられる。

【0037】上記のハロゲン含有化合物の中、ハロゲン原子の数が多いものが好ましく、また、反応溶媒に可溶の化合物が好ましい。特に好ましいハロゲン含有化合物の例としては、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、四塩化チタン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ等が挙げられる。なお、ハロゲン含有化合物は、2種以上の混合物として使用することも出来る。

【0038】本発明においては、クロム化合物 (a) とアルキルアルミニウム化合物 (c) とが予め接触しない態様で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させるのが好ましい。斯かる特定の接触態様により、選択的に三量化反応を行わせ、原料エチレンから 1-ヘキセンを高収率で得ることが出来る。

【0039】上記の特定の接触態様は、具体的には、(1) 触媒成分 (b) ～ (d) を含む溶液中に α -オレフィン及び触媒成分 (a) を導入する方法、(2) 触媒成分 (a)、(b) 及び (d) を含む溶液中に α -オレフィン及び触媒成分 (c) を導入する方法、(3) 触媒成分 (a) 及び (d) を含む溶液中に α -オレフィン、触媒成分 (b) 及び (c) を導入する方法、(4) 触媒成分 (c) 及び (d) を含む溶液中に α -オレフィン、

触媒成分（a）及び（b）を導入する方法、（5）触媒成分（a）及び（b）を含む溶液中に、 α -オレフイン、触媒成分（c）及び（d）を導入する方法、（6）触媒成分（b）及び（c）を含む溶液中に α -オレフイン、触媒成分（a）及び（d）を導入する方法、（7）触媒成分（c）を含む溶液中に、 α -オレフイン、触媒成分（a）、（b）及び（d）を導入する方法、（8）触媒成分（a）を含む溶液中に α -オレフイン、触媒成分（b）～（d）を導入する方法、（9） α -オレフイン及び各触媒成分（a）～（d）をそれぞれ同時に独立に反応系に導入する方法などによって行なうことが出来る。そして、上記の各溶液は、通常、反応溶媒を使用して調製される。

【0040】なお、本発明において、「クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが互に接触しない態様」とは、反応の開始時のみならず、その後の追加的な α -オレフイン及び触媒成分の反応器への供給においても斯かる態様が維持されることを意味する。しかし、上記の特定の態様は、触媒の調製の際に要求される好ましい態様であり、触媒が調製された後は無関係であり、従つて、反応系から回収された触媒は、上記の好ましい態様に反することなくサイクルすることができる。

【0041】クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが互に接觸する態様でクロム系触媒を使用した場合に α -オレフインの低重合反応の活性が低くなる理由は、未だ詳らかではないが、次のように推定される。

【0042】すなわち、クロム化合物とアルキルアルミニウムを接觸させた場合、クロム化合物に配位している配位子とアルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられる。そして、斯かる反応によって生成するアルキル-クロム化合物は、通常の方法で得られるアルキル-クロム化合物と異なり、それ自身不安定である。そのため、アルキル-クロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果、 α -オレフインの低重合反応に不適当な脱メタル化が惹起され、 α -オレフインの低重合反応の活性が低下する。

【0043】本発明において、原料 α -オレフインとしては、炭素数が2～3の置換または非置換の α -オレフインが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキサン、1-オクタン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペニン等が挙げられる。特に、原料 α -オレフインとしてエチレンが好適であり、エチレンからその三量体である1-ヘキサンを高収率かつ高選択性で得ることが出来る。

【0044】本発明において、反応溶媒としては、ブタン、ペンタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、ヘブタン、2-メチルヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、デカリン等の炭素数1～2の鎖状または脂環式の

飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシリレン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。

【0045】また、反応溶媒として、反応原料の α -オレフインそれ自体または主原料以外の α -オレフインを使用することも出来る。反応溶媒用としては、炭素数が4～30の α -オレフインが使用されるが、常温で液状の α -オレフインが特に好ましい。

【0046】特に、反応溶媒としては、炭素数が4～10の鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することが出来、更に、脂環式炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られると言う利点がある。

【0047】本発明において、クロム化合物の使用量は、溶媒1リットル当たり、通常 $1.0 \times 10^{-7} \sim 0.5 \text{ mol}$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \text{ mol}$ 、更に好ましくは $1.0 \times 10^{-5} \sim 0.5 \text{ mol}$ の範囲とされる。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム化合物 1 mol 当たり、通常 5 mmol 以上であるが、触媒活性および三量体の選択性の観点から、 0.1 mol 以上とするのがよい。そして、上限は、通常 $1.0 \times 10^1 \text{ mol}$ である。また、アミン、アミド又はイミドの各使用量は、クロム化合物 1 mol 当たり、通常 0.001 mol 以上であり、好ましくは $0.005 \sim 1000 \text{ mol}$ 、更に好ましくは $0.01 \sim 100 \text{ mol}$ の範囲とされる。また、ハロゲン含有化合物の使用量は、アミン、アミド又はイミドの使用量と同一の範囲とされる。

【0048】本発明においては、クロム化合物（a）、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物（b）、アルキルアルミニウム化合物（c）及びハロゲン含有化合物（d）のモル比（a）：（b）：（c）：（d）は $1 : 0.1 \sim 10 : 1 \sim 1000 : 0.1 \sim 20$ が好ましく、 $1 : 1 \sim 5 : 5 \sim 50 : 1 \sim 10$ が特に好ましい。斯かる特定条件の結合により、 α -オレフイン低重合体として、例えば、ヘキサンを90%以上（全生成量に対する割合）の收率で製造することが出来、しかも、ヘキサン中の1-ヘキサンの純度を99%以上に高めることが出来る。

【0049】反応温度は、通常 $0 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 150^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $20 \sim 100^\circ\text{C}$ である。一方、反応圧力は、常圧ないし $250 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の範囲から選択しうるが、通常は、 $1.0 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力で十分である。そして、滞留時間は、通常1分から20時間、好ましくは0.5～6時間の範囲とされる。反応時に水素を共存させるならば、触媒活性および三量体の選択性の向上が認められるので好ましい。また、水素の共存により、副生するポリマーの性状が付着

性の少ない粉状となる効果も得られる。共存する水素の量は、水素分圧として、通常0.1~1.00kg/cm²、好ましくは1.0~8.0kg/cm²の範囲とされる。

【0050】本発明の最大の特徴は、反応系内にアルキルアルミニウム化合物(c)に対して0.001~1.5モル比の水分を存在させる点にある。すなわち、例えば、反応溶媒としてn-ヘプタンを使用した場合、その通常精製品は、約100ppmの水分を含有していることがある。斯かる反応溶媒をそのまま使用した場合、触媒成分のモル比などにも依存するが、反応溶媒から反応系に同伴される水のアルキルアルミニウム化合物(c)に対するモル比は1.5モルを越える結果となり、例えば、ポリエチレン等のポリマーが多量に副生して触媒反応の選択性が著しく低下する。

【0051】しかしながら、上記の様なn-ヘプタンについてその水分含有量を5~20ppmに減少させることは比較的容易である。例えば、蒸留塔によって水分を除去する場合は比較的小ない段数の蒸留塔が使用可能である。また、蒸留塔に比してエーテリティーダーの少ない乾燥剤による処理法を採用することも出来る。従って、反応系内にアルキルアルミニウム化合物(c)に対して0.001~1.5モル比の水分を存在させる本発明によれば、不必要な精製コストを削減出来るために工業的に極めて有利である。

【0052】本発明においては、反応系に供給される成分を予め乾燥剤で処理することにより反応系に存在する水の量を制御するのが好ましい。乾燥剤としては、例えば、モレキュラーシャープ等が好適に使用される。また、反応溶媒の場合、触媒成分の1つであるアルキルアルミニウムを乾燥剤の目的に使用することが出来る。この場合、アルキルアルミニウムと水との反応によってアルミニオキサンが副生するため、アルキルアルミニウムの溶液を触媒成分として使用するに先立ち、アルミニオキサンを濾過などの手段によって除去するのが好ましい。

【0053】反応液中の副生ポリマーの分離除去は、公知の固液分離装置を適宜使用して行われる。回収されたα-オレフィン低重合体は、必要に応じて精製される。精製には、通常、蒸留精製が採用され、目的とする成分を高純度で回収することが出来る。本発明においては、特に、エチレンから高純度の一-ヘキセンを工業的に精製することが出来る。そして、公知の重合触媒を使用した重合反応により、本発明の製造方法で得られた1-ヘキセンから有用な樹脂であるL-LDPEを製造することが出来る。

【0054】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0055】実施例1

120℃の乾燥器で加熱乾燥した2Lのオートクレーブを熱時に組み立てた後、真空室を置換した。このオートクレーブには破裂板を備えた触媒成分フィード管を取り付けておいた。n-ヘプタン(730ml)、2,5-ジメチルピロール(0.140mmol)のn-ヘプタン溶液、トリエチルアルミニウム(0.700mmol)のn-ヘプタン溶液、1,1,2,2-テトラクロルエタン(3.9,4mg,0.235mmol)のn-ヘプタン溶液をオートクレーブの胴側に仕込み、一方、触媒成分フィード管にクロム(III)2-エチルヘキサエト(2.2,5mg,0.047mmol)のn-ヘプタン溶液を仕込んだ。n-ヘプタンの全体量は750mlであった。なお、上記において使用したn-ヘプタンは、水分含有量100ppmのn-ヘプタンをモレキュラーシャープを充填した乾燥塔に流通させて水分含有量が5ppm(水/ALモル比0.25)になる様に乾燥して使用した。

【0056】先ず、オートクレーブを80℃に加熱し、次いで、モレキュラーシャープを充填した乾燥塔を流通させたエチレンを触媒成分フィード管より導入した。エチレンにより破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレーブ胴側に導入されてエチレンの重合が開始された。全圧が3.5kg/cm²Gとなる迄エチレンを導入し、その後、全圧を3.5kg/cm²Gに、温度を80℃に維持した。

【0057】1.0時間反応後、オートクレーブの圧力を解除して脱ガスを行い、滤過機によって反応液中の副生ポリマー(主としてポリエチレン)を分離除去してα-オレフィン低重合体を回収した。ガスクロマトグラフによるα-オレフィン低重合体の組成分析の結果などを表1に示した。

【0058】実施例2

実施例1において、n-ヘプタンの乾燥塔における滞留時間を短くし、水分含有量が20ppm(水/ALモル比1.00)になる様に乾燥したn-ヘプタンを使用した以外は、実施例1と同様にしてα-オレフィン低重合体を製造し、組成分析の結果などを表1に示した。

【0059】比較例1

実施例1において、n-ヘプタンの乾燥塔における滞留時間を短くし、水分含有量が40ppm(水/ALモル比2.00)になる様に乾燥したn-ヘプタンを使用した以外は、実施例1と同様にしてα-オレフィン低重合体を製造し、組成分析の結果などを表2に示した。

【0060】比較例2

実施例1において、水分含有量100ppm(水/ALモル比4.00)のn-ヘプタンを使用した以外は、実施例1と同様にしてα-オレフィン低重合体を製造し、組成分析の結果などを表2に示した。

【0061】各表中、溶媒種類の「H」はn-ヘプタン、Cr(III)はクロム(III)2-エ

チルヘキサノエート、ハロゲン化物種類のTCEは1, *【0062】
 1, 2, 2-テトラクロルエタンを表し、触媒活性の単
 位はg- α -オレフィン/1 g-クロム・Hrである。 *

実施例		
	1	2
溶媒種類(量:ml)	IP(750)	IP(750)
Cr化合物種類	Cr(2EHA) :	Cr(2EHA) :
Cr化合物量(mg)	22.5	22.5
Cr化合物(mmol)(a)	0.047	0.047
2,5-ジメチル-2-ブロモ(1mmol)(b)	0.140	0.140
Et:Al(mmol)(c)	0.701	0.701
ハロゲン化物種類	TCE	TCE
ハロゲン化物(mmol)(d)	0.240	0.240
触媒成分モル比(a:b:c:d)	1:3:15:5	1:3:15:5
水/A1(モル比)	0.250	1.00
反応温度(℃)	80	80
エチレン圧(kg/cm ² G)	35	35
反応時間(Hr)	1.0	1.0
<生成物量(g)>	389.3	387.2
<組成分布(wt%)>		
C ₄	0.2	0.3
C ₅ 全体	91.2	93.1
C ₅ 中の1-hexene含量(wt%)	98.4	98.6
C ₆	0.6	0.5
C ₁₆₋₂₀	8.0	6.1
副生PE	0.02	0.03
<触媒活性>	166360	165452

【0063】

30 【表2】

比較例		
	1	2
溶媒種類(量:ml)	IP(750)	IP(750)
Cr化合物種類	Cr(2EHA) :	Cr(2EHA) :
Cr化合物量(mg)	22.5	22.5
Cr化合物(mmol)(a)	0.047	0.047
2,5-ジメチル-2-ブロモ(1mmol)(b)	0.140	0.140
Et:Al(mmol)(c)	0.701	0.701
ハロゲン化物種類	TCE	TCE
ハロゲン化物(mmol)(d)	0.240	0.240
触媒成分モル比(a:b:c:d)	1:3:15:5	1:3:15:5
水/A1(モル比)	2.00	4.00
反応温度(℃)	80	80
エチレン圧(kg/cm ² G)	35	35
反応時間(Hr)	1.0	1.0
<生成物量(g)>	302.0	90.1
<組成分布(wt%)>		
C ₄	0.4	0.8
C ₅ 全体	91.7	84.7

15

16

C ₆ 中の1-hexene含量(wt%)	98.6	98.8
C ₆	0.5	0.5
C ₁₀₋₂₀	5.9	2.9
副生PE	1.37	11.1
<触媒活性>	129055	38494

【0064】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、特定のクロム系触媒を使用したα-オレフィン低重合体の製造方法であって、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体と

したα-オレフィン低重合体を高収率かつ高選択性で製造することが出来る工業的有利なα-オレフィン低重合体の製造方法が提供される。

10

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶ // C 07 B 61/00	識別記号 3 0 0	府内整理番号 C 07 B 61/00	F I 3 0 0	技術表示箇所
---	---------------	------------------------	--------------	--------

(72) 発明者 離波 美明 岡山県倉敷市漸通三丁目10番地 三菱化学 株式会社水島開発研究所内	(72) 発明者 岡野 丈志 岡山県倉敷市漸通三丁目10番地 三菱化学 株式会社水島開発研究所内
--	--